

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-257465

(43)Date of publication of application : 21.09.2001

(51)Int.CI. H05K 3/38
H05K 3/42
H05K 3/46

(21)Application number : 2000-067900

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.2000

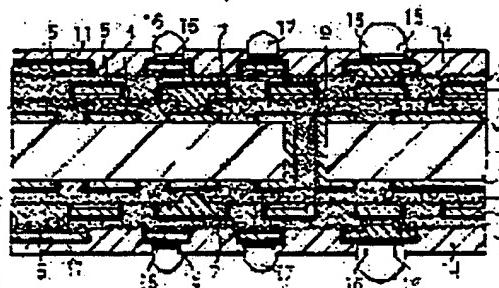
(72)Inventor : O TOUTO
HAYASHI MASAYUKI

(54) PRINTED WIRING BOARD AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a printed wiring board which is excellent in adhesion between a conductor layer including a via hole and a resin insulating layer, and can prevent the delay of signal propagation in a high frequency band, and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: In a printed wiring board a conductor layer 5 including a via hole 7 and a resin insulating layer 2 covering the conductor layer are made, and an organic compound layer 11 is made at its one part at least of the conductor layer including the via hole. In a method of manufacturing such a printed wiring board, the board where the conductor layer including a via hole is made is soaked in aqueous solution of an organic compound or in organic solvent solution, and an organic compound deposition layer is made on the surface of the conductor layer by soaking method or deposition method, and further a resin insulating layer covering the conductor layer is provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-257465

(P2001-257465A)

(43)公開日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(51)Int.Cl.
H 05 K 3/38

識別記号

F I
H 05 K 3/38

テ-マコード(参考)
E 5 E 3 1 7
B 5 E 3 4 3
3/42 6 1 0 C 5 E 3 4 6
3/46 3/46 N
B

3/42 6 1 0
3/46

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2000-67900(P2000-67900)

(22)出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(71)出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72)発明者 王 東冬

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内

(72)発明者 林 正幸

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内

(74)代理人 100080687

弁理士 小川 順三 (外1名)

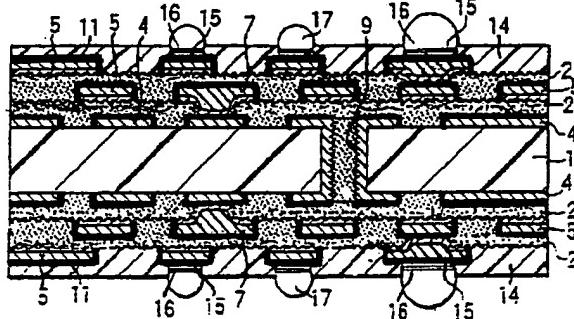
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 プリント配線板およびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ビアホールを含んだ導体層と樹脂絶縁層との密着性に優れ、高周波数帯域の信号伝搬の遅延を防止できるプリント配線板およびその製造方法を提案すること。

【解決手段】 基板1上に、ビアホール7を含んだ導体層5と、その導体層を覆う樹脂絶縁層2とが形成されたプリント配線板において、ビアホールを含んだ導体層の少なくともその一部に、有機化合物層11が形成されていること、また、そのようなプリント配線板の製造方法において、ビアホールを含む導体層が形成された基板を、有機化合物の水溶液中または有機溶剤溶液中に浸漬し、浸漬法あるいは電着法によって導体層表面に有機化合物電着層を形成し、さらにその導体層を覆う樹脂絶縁層を設けることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、ピアホールを含んだ導体層と、その導体層を覆う樹脂絶縁層とが形成されたプリント配線板において、

前記ピアホールを含んだ導体層の少なくともその一部に、有機化合物層が形成されていることを特徴とするプリント配線板。

【請求項2】 前記ピアホールは、樹脂絶縁層に設けた開口部内に充填され、かつ樹脂絶縁層表面から露出する表面平坦なめっき層から形成されることを特徴とするプリント配線板。 10

【請求項3】 前記樹脂絶縁層は、樹脂フィルムを熱圧着することによって形成されたことを特徴とする請求項1又は2に記載のプリント配線板。

【請求項4】 前記有機化合物層は、トリアジンチオール誘導体、有機リン酸化合物、ジチオカルバミン酸化合物、フッ素化合物から選ばれる少なくとも1種の有機化合物を用いて形成されることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項5】 ピアホールを含んだ導体層が形成された基板を、有機化合物の水溶液中または有機溶剤溶液中に浸漬し、この導体層表面に有機化合物層を形成し、その後該導体層を覆う樹脂絶縁層および/またはソルダーレジスト層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。 20

【請求項6】 ピアホールを含んだ導体層が形成された基板を、有機化合物の水溶液中または有機溶剤溶液中に浸漬し、その基板の導体層を陽極として、陰極との間に所定電圧を印加することにより、この導体層表面に有機化合物を析出、電着させて有機化合物電着層を形成し、その後該導体層を覆う樹脂絶縁層および/またはソルダーレジスト層を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。 30

【請求項7】 前記有機化合物層は、トリアジンチオール誘導体、有機リン酸化合物、ジチオカルバミン酸塩、フッ素化合物のカルボン酸塩またはスルファン酸塩から選ばれる少なくとも1種の有機化合物を用いて形成される請求項5又は6に記載のプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、基板上に形成された導体回路やピアホール、スルーホール等の導体層と、その導体層を覆う樹脂絶縁層との間の密着性に優れたプリント配線板およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、信号の高周波数化に伴ない、パッケージ基板の材料は、低誘電率、低誘電正接であることが求められており、そのため、パッケージ基板の材料は、セラミックから樹脂へとその主流が移りつつある。

【0003】 このような樹脂基板上に、導体層と、その

導体層を覆う樹脂絶縁層を有するプリント配線板において、導体層と樹脂絶縁層との間の密着性を向上させるために、導体層表面に粗化層が形成され、その粗化層上に樹脂絶縁層あるいはソルダーレジスト層が形成されている。

【0004】 また、スルーホール内壁の導体表面にも同様に粗化層が形成され、そのような粗化層を設けた後に、スルーホール内に充填材が充填されている。このような粗化層はその平均粗度Raが0.1~5μmであり、酸化(黒化)一還元処理、第二銅錯体と有機酸塩からなるエッチング液等によるエッチング処理、Cu-Ni-P針状合金のめっき処理等によって形成される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このような導体層に粗化層を設けた積層構造では、電気銅めっき膜のような金属層に1GHz以上の高周波数の信号を伝搬させる場合、金属層の表面部分のみを伝播するという表皮効果のため、伝播する高周波信号が粗化面のミクロな凹凸の影響を受け、信号伝播の遅延を生じさせたり、インピーダンス整合ができないという問題があった。このような問題は、セラミック基板に比べて低誘電率および低誘電正接を持つ樹脂基板を使用する場合に、特に顕著であった。

【0006】 さらに、導体回路上にこのような粗化層が形成されていると、それらを囲んで形成される層間樹脂絶縁層内に導体層に達するピアホールやはんだパッド用の開口を形成させる際に、開口底部に樹脂残さとして残ることがあり、その場合には、樹脂残さを含んだまま導体層や耐食性金属層あるいははんだバンプが形成されてしまう。このような樹脂残さを含んで形成されたプリント配線板は、ヒートサイクル条件下においては、樹脂残さが他の部分と熱膨張率が異なるために、開口部に形成された金属層を押し上げてしまい、剥離やクラックを引き起こしてしまうという問題があった。

【0007】 本発明は、従来技術の抱える上述した問題を解消するためになされたものであり、その主たる目的は、導体層と樹脂絶縁層との間の密着性に優れ、かつ高周波数帯域の信号伝搬の遅延を防止できるプリント配線板およびその製造方法を提案することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、上記目的を達成するために銳意研究した結果、ピアホールを含んだ導体層表面に、有機化合物層を形成することにより、粗化層を設けなくとも導体層表面と樹脂絶縁層との密着性が改善できることを知見し、本発明に想到した。

【0009】 すなわち、本発明のプリント配線板は、基板上に、ピアホールを含んだ導体層と、その導体層を覆う樹脂絶縁層とが形成されたプリント配線板において、前記ピアホールを含んだ導体層の少なくともその一部に、有機化合物層が形成されていることを特徴とする。

【0010】上記プリント配線板において、ピアホールは、樹脂絶縁層に設けた開口部内に充填され、かつ樹脂絶縁層表面から露出する表面平坦なめつき層から形成されることが望ましい。上記有機化合物層は、このような充填ピアホールの平坦な表面と側面およびそのピアホールが形成された樹脂絶縁層と同一の樹脂絶縁層上に設けた導体回路の表面と側面に形成されることが望ましい。

【0011】上記プリント配線板において、樹脂絶縁層は、樹脂フィルムを熱圧着することによって形成された層間樹脂絶縁層で形成されることが望ましい。

【0012】上記プリント配線板における有機化合物層は、トリアジンチオール誘導体、有機リン酸化合物、ジチオカルバミン酸化合物、フッ素化合物から選ばれる少なくとも1種の有機化合物を用いて形成されることが望ましい。

【0013】また、本発明のプリント配線板の製造方法は、ピアホールを含む導体層が形成された基板を、有機化合物の水溶液中または有機溶剤溶液中に浸漬し、この導体層の表面に有機化合物層を形成し、その後、前記導体層を覆う樹脂絶縁層および/またはソルダーレジスト層を形成することを特徴とする。

【0014】さらに、本発明のプリント配線板の製造方法は、ピアホールを含む導体層が形成された基板を、有機化合物の水溶液中または有機溶剤溶液中に浸漬し、その基板の導体層を陽極として、陰極との間に所定電圧を印加することにより、この導体層表面に有機化合物を析出、電着させて有機化合物電着層を形成し、その後該導体層を覆う樹脂絶縁層および/またはソルダーレジスト層を形成することを特徴とする。

【0015】なお、上記有機化合物層は、トリアジンチオール誘導体、有機リン酸化合物、ジチオカルバミン酸塩、フッ素化合物のカルボン酸塩またはスルフォン酸塩から選ばれる少なくとも1種の有機化合物を用いて形成されることが望ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明にかかるプリント配線板は、導体回路やピアホール等の導体層の表面の少なくともその一部に、有機化合物層が形成されていることが特徴である。すなわち、このような構造によれば、導体層表面とその上に形成した有機化合物層との間(境界面)には、化学的結合層が生成しており、それ故に、導体層表面と有機化合物層との結合のみならず、この有機化合物層とその上に形成される樹脂絶縁層との結合が大幅に強化され、ひいては導体層と樹脂絶縁層との密着性が、従来のような粗化層を設けるまでもなく良好なものとなる。

【0017】したがって、導体回路の表面や側面、ピアホールの表面や側面等の樹脂絶縁層に接触あるいは樹脂絶縁層に覆われる部分に対して、従来のような粗化層を設ける必要がなくなるので、MPUの演算処理の高速

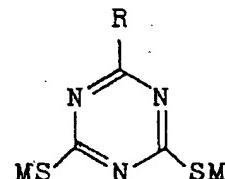
化のために、高周波数の信号を導体層を介して伝搬させても、伝搬遅延などが生じるようことはない。

【0018】特に、ピアホールが、樹脂絶縁層に設けた開口部内に充填されためつき層からなる場合には、その表面が樹脂絶縁層の開口から上方に露出し、同じめつき工程によって形成される導体回路の表面とほぼ同じレベルにあるように形成することができるので、これらの導体層の表面や側面に有機化合物層を形成することによって、充填ピアホールや導体回路と層間樹脂絶縁層との密着性を大幅に向上にさせることができる。

【0019】前記有機化合物層は、トリアジンチオール誘導体、有機リン酸化合物、ジチオカルバミン酸化合物、フッ素化合物から選ばれる少なくとも1種の有機化合物を用いて形成されることが望ましい。

【0020】①前記トリアジンチオール誘導体としては、次のような一般式で表される有機化合物が望ましく、これらの水溶液または有機溶剤を溶媒とした溶液を処理溶液として用いるのが望ましい。

【式1】



ここで、Rは-OR'、-SR'、-NHR'、-N(R')₂; R'はアルキル基、アルケニル基、フェニル基、フェニルアルキル基、アルキルフェニル基、シクロアルキル基、またMH、Na、Li、K、1/2Ba、1/2Ca、脂肪族一級、二級および三級アミン類、4級アンモニウム塩などが用いられる。なお、二つの「M」は同じ場合と異なる場合がある。

【0021】かかるトリアジンチオール誘導体に属する有機化合物は、以下に列挙するようなものがある。1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール(F)、1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール・モノナトリウム(FN)、1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール・トリエタノールアミン(F·TEA)、6-アニリノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール(AF)、6-アニリノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール・モノナトリウム(AN)、6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール(DB)、6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール・モノナトリウム(DBN)、6-ジアリルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール(DA)、6-ジアリルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール・モノナトリウム(DAN)、1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール・ジ(テトラブチルアンモニウム塩)(F2A)、6-ジブ

チルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・テトラブチルアンモニウム塩(DBA)、6-ジチオクチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール(DO)、6-ジチオクチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・モノナトリウム(DON)、6-ジラウリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール(DL)、6-ジラウリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・モノナトリウム(D LN)、6-ステアリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール(ST)、6-ステアリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・モノカリウム(STK)、6-オレイルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール(DL)、6-オレイルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール・モノカリウム(OL K)等が望ましい。

【0022】②前記有機リン酸化合物としては、次のような一般式で表される有機化合物が望ましく、そのアルカリまたはアミン塩の水溶液も処理液として有効である。

【式2】 $(R)PO(OH)_2$

$(R)PO(SH)_2$

$(R)PS(OH)_2$

または $(R)PS(SH)_2$

ここで、Rはアルキル基、アルケニル基、フェニル基、フェニルアルキル基、アルキルフェニル基またはシクロアルキル基である。

【0023】具体的な有機リン酸を例示すると、エチルリン酸、エチルジチオリン酸、ジエチルリン酸、ジエチルジチオリン酸、オクチルリン酸、オクチルジチオリン酸、ジオクチルリン酸、ジオクチルジチオリラン酸、フェニルリン酸、フェニルジチオリン酸、ジフェニルリン酸、ジフェニルジチオリン酸、、レスチン等である。

【0024】③前記ジチオカルバミン酸化合物の例としては、次のような一般式で表されるデンサートまたはジチオカルバミン酸塩が望ましい。

【式3】 $RNHCSSM, ROCSSM$

又は $(R)_2NSSM$

ここで、Rはアルキル基、アルケニル基、フェニル基、フェニルアルキル基、アルキルフェニル基又はシクロアルキル基、また、MはH、Na、Li、K、1/2Ba、1/2Ca、脂肪族一級、二級及び三級アミン類などである。

【0025】具体的には、たとえば、ブチルジオチカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ブチルザンテートカリウム、オクチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジオクチルジチオカルバミン酸ナトリウム、オクチルザンテートカリウム、アリルチオカルバミン酸ナトリウム、ジアリルジチオカルバミン酸ナトリウム、アリルザンテートカリウムなどが望ましい。

10 【0026】④前記フッ素化合物としては、次のような一般式で表されるフッ素化合物のカルボン酸塩とスルホン酸塩が望ましく、それらの水溶液またはメチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、アセトン、トルエン、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアルデヒド、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ベンゼン、酢酸エチルエーテル等の有機溶剤を溶媒とした溶液を処理溶液として用いるのが望ましい。

【式4】 $Rf-X-COOM$

$Rf-X-SO_3M$ または $Rf-X-PO(OM)_2$

ここで、Rfは炭素数4~12のバーフルオロ基、Xはなしまたは、アルキレン、 $-O-C_6H_4-$ 、 $-O-C_6H_4CH_2-$ 、また、MはH、Na、Li、K、1/2Ba、1/2Ca、脂肪族一級、二級及び三級アミン類等である。なお、フッ素化合物のカルボン酸塩とスルホン酸塩としては、具体的には、バーフルオロオクチルスルホン酸ナトリウム(Rf SN)、バーフルオロヘプチルカルボン酸ナトリウム、バーフルオロノニルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、バーフルオロノニルオキシベンジルリン酸ナトリウムなどが望ましい。

【0027】上記各有機化合物層は、上記処理溶液を用いた塗布、浸漬、あるいは電着等の方法によって、導体層表面上に形成され得る。具体的には、以下の通りである。

①塗布による場合には、ローラなどで直接塗布することによって形成される。

②浸漬による場合には、まず、主としてアルカリ系脱脂による導体層の油分やよごれを除去した後、10%程度の硫酸や弱酸に浸漬して導体層表面を活性化させてその表面電位を調整する。次いで、有機化合物の反応性エマルジョンを調整して40~70℃とし、そのエマルジョン液に基板を1~20分の間、浸漬することによって形成される。最後に、樹脂層に残留した有機化合物を除去する目的で、例えばメタノール等の低級アルコールによる洗浄を行う。

③電着による場合には、その処理装置は特別の装置である必要はなく、図24に示すような電着槽101内の処理溶液102に、円筒形の陰極103を浸漬し、その陰極の内側には、基板上に形成された被処理体であるところの導体層を陽極104として浸漬した状態で、陰極103と陽極104との間に所定の電圧を印加することによって、電着する形式のものが用いられる。このような電着処理を行う際には、導体回路やスルーホール、ビアホール等の導体層が互いに通電できるように、適切な電着用リードを予め形成しておくことが必要である。

【0028】上記③の場合の処理溶液は、有機化合物を水または有機溶剤中に溶解したものであり、所望の厚さの有機化合物層を得るためにには、通常は0.001~1.0wt%、好ましくは0.05~2wt%の濃度に調整

される。このような濃度範囲において基板の導体回路表面に形成される有機化合物層の厚さは、1 nm～1000 nmの範囲が望ましく、その理由は、1 nm未満では良好な密着が得られること、1000 nmを超えるとコストが高くなること、電気特性に影響を与える可能性があることが挙げられる。

【0029】また、前記陰極の材料としては、白金やチタンなどの不活性金属、またはカーボンなどの電気化学的に不活性な導電材料を用いることが望ましい。

【0030】さらに、電着による方法においては、印加する電圧は、0.1 mV～20 Vの範囲が望ましく、電流密度は 0.1 mA/dm^2 ～ 10 A/dm^2 の範囲が望ましい。その理由は、 0.1 mA/dm^2 未満では電着ができない、もしくはできても時間がかかり過ぎること、 10 A/dm^2 を超えると良好な被膜ができないからである。

【0031】なお、本発明において、前記樹脂絶縁層は、層間樹脂絶縁層および／またはソルダーレジスト層であってもよいし、層間樹脂絶縁層は、樹脂フィルムを熱圧着することによって形成することもできる。

【0032】次に、本発明のプリント配線板の製造方法について説明する。本発明のプリント配線板の製造方法は、ビアホールを含んだ導体層が形成された基板を、有機化合物の水溶液中または有機溶剤溶液中に浸漬し、浸漬法あるいは電着法によってその導体層の表面上に有機化合物層を形成し、その後、この有機化合物層を介して導体層の表面に樹脂絶縁層および／またはソルダーレジスト層を設けることを特徴とする。

【0033】また、スルーホール内に充填材を充填させたプリント配線板を製造する際には、スルーホールを含んだ導体が形成された基板を、有機化合物の水溶液中または有機溶剤溶液中に浸漬して、スルーホール内壁面に有機化合物層を形成し、その後、スルーホール内に充填材を充填する。

【0034】さらに、基板上に形成されるビアホールを含んだ導体層を覆う樹脂絶縁層として、樹脂フィルムを加熱圧着により軟化させ、しかる後に硬化させたものを使用することができる。このような場合には、ビアホールを含んだ導体層が形成された基板を、有機化合物の水溶液中または有機溶剤溶液中に浸漬し、このビアホールを含む導体層の表面および側面上に有機化合物層を形成し、その後、基板の両側から樹脂フィルムを加熱圧着して前記基板上の導体層を覆うことによって樹脂絶縁層を形成する。

【0035】即ち、トリアジンチオール誘導体、有機リン酸化合物、ジチオカルバミン酸塩、フッ素化合物のカルボン酸塩またはスルフォン酸塩から選ばれる少なくとも1種の有機化合物の水溶液または有機溶剤溶液を処理溶液とし、この処理溶液中に導体層が形成された基板を浸漬して、有機化合物層を形成する。

【0036】電着法によって有機化合物層を形成させる場合には、導体層を陽極とし、不活性金属あるいはカーボンを陰極として、陽極と陰極との間に所定の電圧を印加して、導体層表面の少なくともその一部にトリアジンチオール誘導体、有機リン酸化合物、ジチオカルバミン酸塩、フッ素化合物等を析出(電着)させる。また、さらに電圧を印加してこれらを積層させて肥厚化させてもよい。

【0037】このような製造方法によれば、導体層と有機化合物層との境界には化学結合層が形成されると考えられ、また導体層上に樹脂絶縁層を形成する場合に、この有機化合物層と樹脂絶縁層との間にも、樹脂絶縁層を硬化させる際に、化学的結合が得られると考えられるため、導体回路と樹脂絶縁層との密着性が著しく向上する。

【0038】次に、本発明による製造方法を、多層プリント配線板に適用した例でさらに詳しく説明する。

(1) まず、樹脂基板の表面に内層導体回路を有する配線基板を作製する。樹脂基板としては、無機繊維を有する樹脂基板が望ましく、具体的には、例えば、ガラス布エポキシ基板、ガラス布ポリイミド基板、ガラス布ビスマレイミドートリアジン樹脂基板、ガラス布フッ素樹脂基板等が挙げられる。

【0039】このような樹脂製絶縁基板上への内層導体回路の形成は、この基板の両面に銅箔を貼った銅貼積層板の両面に、後述するめっき被膜等を形成した後、エッチング処理することにより行う。

【0040】次に、銅箔が形成された樹脂基板にドリル加工あるいはレーザ加工で貫通孔を穿けた後、該貫通孔の内壁面および銅箔表面に無電解めっき処理を施して、スルーホールを形成する。無電解めっきとしては銅めっきが好ましい。なお、内層導体回路の形成に際しては、銅箔の厚付けのために電気めっき処理を行う。この電気めっきとしては銅めっきが好ましい。

【0041】(2) 次に、電気めっき処理の後、本発明の方法に従う浸漬処理あるいは電着処理によって、スルーホール内壁および内層導体回路が形成された電気めっき膜表面上に、有機化合物層を形成する。また、必要に応じて、スルーホール内に導電ペーストを充填し、この導電ペーストを覆う導体層表面にも有機化合物層を浸漬処理あるいは電着処理によって形成することもできる。

【0042】(3) 上記(2)の工程で作製した内層導体回路を有する配線基板の両面に、樹脂絶縁層を形成する。この樹脂絶縁層は、プリント配線板の層間樹脂絶縁層として機能する。このような樹脂絶縁層(以下、層間樹脂絶縁層という)を構成する材料としては、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂またはこれらの複合樹脂等が用いられる。

【0043】本発明においては、層間樹脂絶縁層を形成する樹脂材料として無電解めっき用接着剤を用いること

が望ましい。この無電解めつき用接着剤は、硬化処理された酸または酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。酸あるいは酸化剤の溶液で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、この接着剤層の表面に蛸つぼ状のアンカーからなる粗化面を形成しやすいからである。

【 0044】上記無電解めつき用接着剤において、特に硬化処理された上記耐熱性樹脂粒子としては、(イ)平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、(ロ)平均粒子径が相対的に大きな粒子と平均粒子径が相対的に小さな粒子を混合した粒子が望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。

【 0045】使用できる耐熱性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂との複合体等が挙げられる。複合させる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエーテルスルホン(PE-S)等が挙げられる。また、酸や酸化剤の溶液に溶解する耐熱性樹脂粒子としては、例えば、エポキシ樹脂(特にアミン系硬化剤で硬化させたエポキシ樹脂がよい)、アミノ樹脂等が挙げられる。

【 0046】上記層間樹脂絶縁層は、上述したような無電解めつき用接着剤を用いないで樹脂フィルムの加熱圧着によって形成することもでき、この場合には、まず、(2)の工程で得られた基板上に、樹脂フィルムを貼付ける。

【 0047】この樹脂絶縁材としては、熱硬化性のポリオレフィン系樹脂、またはエポキシ系樹脂を主成分とした所定の厚みを有するフィルム状樹脂が用いられる。ポリオレフィン系樹脂は、その一つとしてのシクロオレフィン系樹脂を用いることができる。このシクロオレフィン系樹脂は、誘電率および誘電正接が低いので、GHz帯域の高周波信号を用いた場合でも信号の伝播遅延やエラーが起きにくく、さらには、剛性等の機械的特性にも優れるからである。

【 0048】シクロオレフィン系樹脂としては、2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンまたはこれらの誘導体からなる単量体の単独重合または共重合体であることが望ましい。上記誘導体としては、2-ノルボルネンなどのシクロオレフィンに、架橋を形成するためのアミノ酸残基あるいはマレイン酸変性したもの等が結合したものが挙げられる。上記共重合体を合成する場合の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレンなどがある。その中でも熱硬化性シクロオレフィン系樹脂であることが望ましい。加熱を行って架橋を形成させることにより、より剛性が高くなり機械的特性が向上するからである。

【 0049】この樹脂フィルムの厚みは、内層導体回路の厚みや、スルーホールのアスペクト比、硬化収縮等を考慮して決められ、加熱プレスによって軟化した樹脂材

料が、スルーホールの貫通穴をほぼ完全に埋めることができるような範囲に選択されることが望ましく、 $10\sim100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim50\text{ }\mu\text{m}$ とする。

【 0050】次に、基板上に貼付けられた樹脂フィルムを、金属板や金属ロールを用いて加熱しながら押圧(加熱プレス)して、樹脂材料を軟化させる。ここで用いる金属板や金属ロールは、ステンレス製のものがよい。その理由は耐腐食性に優れるからである。

【 0051】加熱プレスは、樹脂フィルムを貼付けた基板を金属板または金属ロールにて挟持し、加熱雰囲気でプレスすることにより行い、この加熱プレスにより、樹脂絶縁材が軟化し、その軟化した樹脂材料が、スルーホールランドを含む内層導体回路間の凹部およびスルーホールの貫通穴に流入して、ほぼ完全に充填されるとともに、その樹脂絶縁材層の表面が平坦化される。なお、この加熱プレス工程は、減圧下において行うことが好ましい。

【 0052】上記加熱プレス工程における加熱温度、プレス圧力、プレス時間は、樹脂絶縁材に含まれる樹脂により異なる。例えば、ポリオレフィン系樹脂を主成分とした樹脂フィルムを用いる場合は、加熱温度: $50\sim250\text{ }^\circ\text{C}$ 、プレス圧力: $1\sim50\times10^5\text{ N/m}^2$ 、プレス時間: $1\sim120\text{ 分}$ とすることが望ましい。

【 0053】加熱プレス条件に上記のような限定を加えた理由は、加熱温度が $50\text{ }^\circ\text{C}$ 未満、プレス圧力が $1\times10^5\text{ N/m}^2$ 未満、プレス時間が1分未満である場合には、流動化した樹脂が、スルーホールの貫通穴に十分に充填されないからであり、一方、加熱温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ を超えると、コア材にダメージを与えるためであり、プレス圧力が $5\times10^6\text{ N/m}^2$ を超えると、樹脂のはみ出しが発生するためであり、プレス時間が 120 分 を超えると、生産性に問題があるからである。

【 0054】また、エポキシ系樹脂を主成分とする樹脂を用いる場合は、加熱温度を $50\sim200\text{ }^\circ\text{C}$ 、プレス圧力を $1\sim50\times10^5\text{ N/m}^2$ 、加熱時間を $1\sim70\text{ 分}$ とすることが望ましく、このような加熱プレス条件に制限を設けたのは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする樹脂フィルムの場合と同様の理由である。なお、この実施形態においては、樹脂フィルムを加熱しながらプレスして、樹脂材料を軟化させたが、始めに樹脂フィルムに所定の圧力を加えて、その後、加熱して軟化させることもできる。そして、加熱プレスによって表面が平坦化された樹脂絶縁材を硬化させて層間樹脂絶縁層とする。

【 0055】(4) 次に、上記(3)の工程で形成した層間樹脂絶縁層に、内層導体回路との電気的接続を確保するためのピアホールを形成する開口を設ける。上記無電解めつき用接着剤を用いた場合は、露光、現像してから熟硬化することにより、また、熟硬化性樹脂を用いた場合は、熟硬化したのちレーザー加工することにより、上記層間樹脂絶縁層にピアホール形成用の開口を設ける。

レーザー加工の場合に使用されるレーザ光としては、例えば、炭酸ガスレーザ、紫外線レーザ、エキシマレーザ等が使用可能であるが、炭酸ガスレーザが望ましい。

【0056】特に、樹脂フィルムを用いて層間樹脂絶縁層を形成した場合には、レーザ光照射によってビアホール形成用開口を設けるのが望ましい。このとき、使用されるレーザ光としては、炭酸ガスレーザ、紫外線レーザ、エキシマレーザなどが使用されるが、炭酸ガスレーザによる加工が好適である。

【0057】上記炭酸ガスレーザの照射条件は、パルスエネルギーが0.1～200mJ、パルス幅が $10^{-8} \sim 10^{-3}$ s、パルス間隔が0.1ms以上、ショット数が1～100であることが望ましい。このようなレーザ光照射による開口形成の後、デスマニア処理を行なう。このデスマニア処理は、クロム酸、過マンガン酸塩などの水溶液からなる酸化剤を使用して行なうことができ、また酸素プラズマなどで処理してもよい。

【0058】(5) 次に、上記層間樹脂絶縁層の表面を粗化処理する。上記無電解めっき用接着剤を用いた場合、上記層間樹脂絶縁層の表面に存在する酸や酸化剤に可溶性の樹脂粒子を酸または酸化剤によって溶解除去し、無電解めっき用接着剤層の表面を粗化する。ここで、上記酸としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸等の鉄酸；蟻酸、酢酸等の有機酸等が挙げられるが、特に有機酸を用いることが望ましい。有機酸を用いると、粗化処理の際、ビアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいかからである。一方、上記酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム等）の水溶液を用いることが望ましい。

【0059】(6) 次に、上記(5)の工程で処理した層間樹脂絶縁層の粗化表面に触媒核を付与する。触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイド等を用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムが好ましい。

【0060】(7) 上記(6)の工程で触媒核を付与した層間樹脂絶縁層の表面に無電解めっきを施し、粗化面全面に追従するように、無電解めっき膜を形成する。このとき、無電解めっき膜の厚みは、0.1～5μm、より望ましくは0.5～3μmとする。つぎに、無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。めっきレジスト組成物としては、特にクレゾールノボラック型エポキシ樹脂やフェノールノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートとイミダゾール硬化剤からなる組成物を用いることが望ましいが、他に市販品のドライフィルムを使用することもできる。

【0061】(8) 次に、めっきレジスト非形成部に電解めっきを施し、導体回路ならびに開口部にめっきを充填したビアホールとなるべき導体層を形成する。このと

き、電解めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましく、その電解めっき膜の厚みは、5～30μmが望ましい。また、電気めっき処理後に、電解ニッケルめっき処理、無電解ニッケルめっき処理、もしくはスパッタリングから選ばれる少なくとも1の方法により、電気めっき膜上にニッケル膜を形成する。ニッケル膜はメタルレジストとして作用するため、この後のエッチング工程でも過剰エッチングを防止するという効果を奏する。

【0062】(9) さらに、めっきレジストを除去した後、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどのエッチング液でめっきレジスト下の無電解めっき膜を溶解除去して、独立した導体回路と充填ビアホールとする。

【0063】(10) 上記(9)の工程で得た導体回路と充填ビアホールの表面および側面に、上記工程(2)に従った浸漬処理あるいは電着処理によって、有機化合物層を形成する。

(11) さらに、上記(2)～(10)の工程を繰り返して、さらに外層の導体回路やビアホールを設け、例えば、片面3層の6層両面多層プリント配線板としてもよい。なお、外層導体回路とビアホールの表面および側面に上述した有機化合物層を電着処理によって設け、その後、この外層導体回路や充填ビアホールを覆うソルダーレジスト層を設けるようにしてもよい。

【0064】

【実施例】（実施例1）

A. 無電解めっき用接着剤の調製

①クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、分子量：2500）の25%アクリル化物35重量部、感光性モノマー（東亜合成社製、アロニックスM325）3.15重量部、消泡剤0.5重量部およびN-メチルピロリドン（NMP）3.6重量部を容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

【0065】②ポリエーテルスルファン（PES）12重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成社製、ポリマー一ポール）の平均粒径1.0μmのもの7.2重量部および平均粒径0.5μmのもの3.09重量部を別の容器にとり、攪拌混合した後、さらにNMP 30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合し、別の混合組成物を調製した。

【0066】③イミダゾール硬化剤（四国化成社製、2E4MZ-CN）2重量部、光重合開始剤であるベンゾフェノン2重量部、光増感剤であるミヒラーケトン0.2重量部およびNMP 1.5重量部をさらに別の容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。そして、①、②および③で調製した混合組成物を混合することにより無電解めっき用接着剤を得た。

【0067】B. プリント配線板の製造方法

厚さ1mmのガラスエポキシ樹脂またはBT（ビスマライミドトリアジン）樹脂からなる基板1の両面に1.8μmの銅箔がラミネートされている銅貼積層板を出発

13

材料として用いた(図1(a)参照)。まず、この銅貼積層板にドリルで貫通孔を設け、その該貫通孔の内壁面および銅箔表面に無電解めっき処理を施して、スルーホール9を形成する。無電解めっきとしては銅めっきが好ましい。なお、内層導体回路4の形成に際しては、銅箔の厚付けのために電気めっき処理を行う。この電気めっきとしては銅めっきが好ましい。

【0068】(2)次に、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオール・モノナトリウム0.1gと水1000gを1.5リットルの浴槽に入れ、20°Cで攪拌しながら、亜麻仁油1mlを1ml/分の速度でピペットにて滴下した。滴下後30分間さらに攪拌して反応性エマルジョン溶液を得た。内層導体回路4を形成した基板1を水洗、アルカリ系脱脂洗净、弱酸(10%H₂SO₄)による導体層の活性処理、乾燥の後、上記エマルジョン溶液に5分間浸漬し、これを水、メタノールで洗净後、スルーホールを含む内層導体回路4の全表面に、厚さ約0.1μmの有機化合物層(トリアジンチオール層)4a, 9aを形成した。(図1(b)参照)。

【0069】(3)エポキシ樹脂を主成分とする樹脂充填剤10を、印刷機を用いて基板1の両面上に塗布することにより、内層導体回路4の上面および側面を樹脂で覆うと共にスルーホール9の内部に樹脂充填を行い、その後、加熱乾燥処理を行った。即ち、この工程により、樹脂充填剤10が内層導体回路4を覆うと共にスルーホール9内に充填される(図1(c)参照)。

【0070】(4)上記(3)の処理を終えた基板の片面を、ベルト研磨紙(三共理化学社製)を用いたベルトサンダー研磨により、内層導体回路4表面やスルーホール9のランド表面に樹脂充填剤10が残らないように研磨し、ついで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行ない、その後、充填した樹脂充填剤10を加熱硬化させた(図1(d)参照)。

【0071】このようにして、スルーホール9等に充填された樹脂充填剤10の表層部および内層導体回路4の上面の有機化合物層4aを除去して基板両面を平滑化し、樹脂充填剤10と内層導体回路4の側面とが有機化合物層4aを介して強固に密着し、またスルーホール9の内壁面と樹脂充填剤10とが有機化合物層9aを介して強固に密着した配線基板を得た。

【0072】(5)さらに、露出した内層導体回路4およびスルーホール9のランド上面に、(2)の工程に従って、浸漬処理によって厚さ0.1μmの有機化合物層11(トリアジンチオール層)を形成した(図2(a)参照)。

(6)次いで、有機化合物層11が形成された基板の両面に、上記Aに記載した組成の無電解めっき用接着剤をロールコータを用いて2回塗布し、水平状態で20分間放置してから、60°C、30分の条件で乾燥を行った(図2(b)参照)。接着剤層は2a, 2bで示される。

10

20

30

40

50

14

【0073】(7)上記(6)の処理で無電解めっき用接着剤の層2a, 2bを形成した基板の両面に、直径85μmの黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により500mJ/c m²強度で露光した。これをジェチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)溶液でスプレー現像することにより、その接着剤層2a, 2bに直径85μmのビアホール形成用開口6を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯により3000mJ/c m²で露光し、100°Cで1時間、その後150°Cで5時間の加熱処理を行うことにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口(ビアホール形成用開口6)を有する厚さ18μmの層間樹脂絶縁層2(2a, 2b)を形成した(図2(c)参照)。

【0074】(8)ビアホール形成用開口6を形成した基板を、クロム酸水溶液(700g/l)に73°Cで20分間浸漬し、層間樹脂絶縁層2の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去してその表面を粗化し、粗化面15を得た。その後、中和溶液(シブレイ社製)に浸漬してから水洗いした(図2(d)参照)。さらに、粗面化処理した該基板の表面に、バラジウム触媒(アトテック社製)を付与することにより、層間絶縁材層2の表面およびビアホール形成用開口6の内壁面に触媒核を付着させた。

【0075】(9)次に、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗化面15全体に厚さ0.6μmの無電解銅めっき膜12を形成した(図3(a)参照)。この無電解銅めっき膜の厚さは、0.5~1.2μmの範囲が多い。

[無電解めっき水溶液]

EDTA:	60 g /l
硫酸銅:	10 g /l
HCHO:	6 ml /l
NaOH:	10 g /l
α, α'-ビピリジル:	80 mg /l
ポリエチレングリコール(PEG):	0.1 g /l

[無電解めっき条件]

60°Cの液温度で20分

【0076】(10)市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜12に貼り付け、マスクを置して、100mJ/c m²で露光し、0.8%炭酸ナトリウム水溶液で現像処理することにより、めっきレジスト3を設けた(図3(b)参照)。

【0077】(11)ついで、基板を50°Cの水で洗净して脱脂し、25°Cの水で水洗後、さらに硫酸で洗净してから、以下の条件で、めっきレジスト非形成部分に電解めっきを施し、厚さ21μmの電解めっき膜13を形成した。

[電解めっき水溶液]

硫酸銅・5水和物:	60 g /l
レベリング剤(アトテック製、HL):	40 ml /l
硫酸:	190 g /l
光沢剤(アトテック製、UV):	0.5 ml /l

塩素イオン: 40 ppm

〔電解めっき条件〕

バーリング: 3.0リットル/分

電流密度: 0.5 A/dm²

設定電流値: 0.18 A

めっき時間: 130分

【0078】(12)めっきレジスト3を5%KOH水溶液で剥離除去した後、そのめっきレジスト下の無電解めっき膜12を、硫酸と過酸化水素の混合液でエッティング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜13と電気銅めっき膜13とからなるL/S = 28μm/28μmで厚さ18μmの外層導体回路5およびビアホール7を形成した(図3(c)参照)。

【0079】(13)つぎに、工程(2)にしたがった浸漬処理を行って、外層導体回路5およびビアホール7の表面および側面に、厚さ0.1μmの有機化合物層11(トリアジンチオール層)を形成する。

【0080】(14)一方、DMGDに溶解させた60wt%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製)のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)を46.67重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80wt%のビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、エピコート1001)15.0重量部、イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN)1.6重量部、感光性モノマーである多価アクリルモノマー(日本化薬製、R604)3重量部、同じく多価アクリルモノマー(共栄社化学製、DPEGA)1.5重量部、分散系消泡剤(サンノブコ社製、S-65)0.71重量部を混合し、さらにこの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)を2重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン(関東化学製)0.2重量部を加えて、ソルダーレジスト組成物を得た。

【0081】(15)前記(13)で得た配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物をロールコータを用いて20μmの厚さに塗布した。

(16)次いで、70°Cで20分間、70°Cで30分間の乾燥処理を行った後、クロム層によってソルダーレジスト開口部の円パターン(マスクパターン)が描画された厚さ5mmのソーダライムガラス基板を、クロム層が形成された側をソルダーレジスト層に密着させて1000mJ/cm²の40紫外線で露光し、DMGD現像処理した。さらに、80°Cで1時間、100°Cで1時間、120°Cで1時間、150°Cで3時間の条件で加熱処理して開口20(開口径200μm)を形成したソルダーレジストパターン層(厚み20μm)18を形成した。

【0082】(17)次に、ソルダーレジストパターン層18を形成した基板を、塩化ニッケル30g/l、次亜リン酸ナトリウム10g/l、クエン酸ナトリウム10g/lの水溶液からなるpH=5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部20に厚さ5μmのニッケルめっき層50

21を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム2g/l、塩化アンモニウム75g/l、クエン酸ナトリウム50g/l、次亜リン酸ナトリウム10g/lの水溶液からなる無電解金めっき液に93°Cの条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層上に厚さ0.03μmの金めっき層22を形成した。

【0083】(18)さらに、上記開口部20内の金めっき層22上に、はんだペーストを印刷し、その上にピングリッドアレイ(PGA)23またはボールグリッドアレイ(BGA)24を形成したプリント配線板を製造した(図3(d)参照)。図においては、便宜上、PGAとBGAの両方を示す。なお、このPGAやBGAに代わって、又はこれとともににはんだバンプを形成することもできる。

【0084】また、必要に応じて、前記(6)～(13)の工程を繰り返すことにより、さらに外層の導体回路および充填ビアホールを形成し、その後、前記(14)～(18)の処理を行うことによって多層配線板を製造することができる。

【0085】(実施例2)上記実施例1の(2)の工程において、トリアジンチオール処理液に代えてオクチルジオリン酸ナトリウムの0.5%水溶液を使用したこと以外は、実施例1と同じ工程にしたがって製造した。

【0086】(実施例3)上記実施例1の(2)の工程において、トリアジンチオール処理液に代えてジブチルチオカルバミン酸ナトリウムの0.5%水溶液を使用したこと以外は、実施例1と同じ工程にしたがって製造した。

【0087】(実施例4)上記実施例1の(2)の工程において、トリアジンチオール処理液に代えてパーフルオロオクチルスルfonyl酸ナトリウムの0.5%水溶液を使用したこと以外は、実施例1と同じ工程にしたがって製造した。

【0088】(実施例5)

(1)厚さ0.8mmのBT樹脂(ビスマレイミドトリアジン)からなる基板1の両面に、18μmの銅箔8がラミネートされている銅張積層板を出発材料として用いた(図4参照)。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、続いてめっきレジストを形成した後、この基板に無電解銅めっき処理を施して、直径が300μmのスルーホール9を形成し(図5参照)、さらに、常法にしたがって、銅箔を回路パターン形状にエッティングすることにより、基板の両面に内層導体回路4およびスルーホールランド10を形成した(図6参照)。

【0089】(2)次に、1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオール・モノナトリウム0.1gと水1000gを1.5リットルの浴槽に入れ、20°Cで攪拌しながら、亞麻仁油1mlを1ml/分の速度でピペットにて滴下した。滴下後30分間にわたり攪拌して反応性エマルジョン溶液を得た。内層導体回路4を形成した基板1を水洗、アルカリ系脱脂洗浄、弱酸(10%H₂SO₄)による導体層の活性処理、乾燥の後、上記エマルジョン溶液に5分間浸漬

17

し、これを水、メタノールで洗浄後、スルーホールを含む内層導体回路4の全表面に、厚さ $0.1\mu\text{m}$ の有機化合物層(トリアジンチオール層)11を形成した。(図7参照)。

【0090】(3)前記(2)で有機化合物層11を形成した基板表面に、ポリオレフィン系樹脂を80wt%含んだ樹脂絶縁材からなる厚さ $25\mu\text{m}$ の樹脂フィルム2を貼着した後、ステンレス板19で挟み、 $2 \times 10^6\text{ N/m}^2$ で加圧し、加熱炉内で 150°C で加熱しながら、65分間加熱プレスした(図8参照)。この加熱プレスにより、樹脂絶縁材が軟化し、その軟化した樹脂材料が、スルーホールランド10を含む内層導体回路間の凹部およびスルーホールの貫通穴にはほぼ完全に充填されるとともに、その樹脂絶縁材の表面が平坦化される(図9参照)。なお、樹脂フィルム2を構成するポリオレフィン系樹脂の一つとして、シクロオレフィン系樹脂を用いてもよい。

【0091】(4)前記(3)で平坦化した層間樹脂絶縁層2の両面に、波長が $10.4\mu\text{m}$ の炭酸ガスレーザを用いて、パルスエネルギーが 1.5mJ 、パルス幅が $10^{-5}\mu\text{s}$ 、パルス間隔が 0.1ms 以上、ショット数が6の照射条件で直径が $60\mu\text{m}$ のビアホール形成用の開口6を形成した。(図10参照)。さらに、 CF_4 および酸素混合気体のプラズマ処理により、デスマニアおよびポリオレフィン系樹脂絶縁層表面の改質を行った。この改質により、表面には、OH基やカルボニル基、 COOH 基などの親水性基が確認された。なお、酸素プラズマ処理条件は、電力800W、0.1Torr、1分間である。

【0092】(5)さらに、パラジウム触媒(アトテック製)を付与することにより、層間樹脂絶縁層の表面およびビアホール用開口6の内壁面に触媒核を付与した後(図11参照)、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、厚さ $0.6\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜12を形成した(図12参照)。

[無電解めっき水溶液]

EDTA:	150 g /l
硫酸銅:	20 g /l
HCHO:	30 ml /l
Na OH:	40 g /l
α 、 α' -ビピリジル:	80 mg /l
PEG:	0.1 g /l

[無電解めっき条件] 70°Cの液温度で30分

【0093】(6)前記(5)で形成した無電解めっき膜12上に市販の感光性ドライフィルムを張り付け、マスクを載置して、 100mJ/c m^2 で露光、 0.8% 炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15\mu\text{m}$ のめっきレジスト3を設けた(図13参照)。

(7)ついで、基板を 50°C の水で洗浄して脱脂し、 25°C の水で水洗後、さらに硫酸で洗浄してから、以下の条件でパルス波長を用いた電解銅めっきを施して、厚さ $21\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜13を形成した(図14参照)。

10

20

30

40

50

18

[電解めっき水溶液]

硫酸銅・5水和物:	60 g /l
レベリング剤(アトテック製、HL):	40 ml /l
硫酸:	190 g /l
光沢剤(アトテック製、UV):	0.5 ml /l
塩素イオン:	40 ppm

[電解めっき条件]

バブリング:	3.0 リットル/分
電流密度:	0.5 A/d m ²
設定電流値:	0.18 A
めっき時間:	130分

【0094】(8)めっきレジスト3を5%KOH水溶液で剥離除去した後、そのめっきレジスト下の無電解銅めっき膜12を硫酸と過酸化水素の混合液でエッティング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜12と電解銅めっき膜13とからなる厚さ $18\mu\text{m}$ の外層導体回路5および充填ビアホール7を形成した(図15参照)。この時、外層導体回路5の表面と充填ビアホール7の表面とは、ほぼ同一のレベルであった。

(9)次に、外層導体回路5および充填ビアホール7を形成した基板表面に、(2)の工程に従って浸漬処理を施し、外層導体回路5および充填ビアホール7の表面および側面に、それぞれ厚さ $0.1\mu\text{m}$ の有機化合物層11を形成する(図16参照)。

【0095】(10)そして、前記(3)～(9)の工程を繰り返すことにより、さらに外層の導体回路5および充填ビアホール7を形成し、多層配線板を得た。(図17～図22参照)。

【0096】(11)一方、DMDGに溶解させた60wt%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製)のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)を46.67重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80wt%のビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、エピコート1001)15.0重量部、イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN)1.6重量部、感光性モノマーである多価アクリルモノマー(日本化薬製、R604)3重量部、同じく多価アクリルモノマー(共栄社化学製、DPB6A)1.5重量部、分散系消泡剤(サンノブコ社製、S-65)0.71重量部を混合し、さらにこの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)を2重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン(関東化学製)0.2重量部を加えて、ソルダーレジスト組成物を得た。

【0097】(12)前記(10)で得た多層配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を $20\mu\text{m}$ の厚さで塗布した。次いで、 70°C で20分間、 70°C で30分間の乾燥処理を行った後、クロム層によってソルダーレジスト開口部の円パターン(マスクパターン)が描画された厚さ5mmのソーダライムガラス基板を、クロム層が形成された側をソルダーレジスト層に密着させて 1000mJ/c m^2

の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。さらに、80°Cで1時間、100°Cで1時間、120°Cで1時間、150°Cで3時間の条件で加熱処理し、はんだパッドの上面、ピアホールおよびランド部分を開口した(開口径200μm)ソルダーレジストパターン層(厚み20μm)14を形成した。

【0098】(13)次に、ソルダーレジストパターン層14を形成した基板を、塩化ニッケル30g/1、次亜リン酸ナトリウム10g/1、クエン酸ナトリウム10g/1の水溶液からなるpH=5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5μmのニッケルめっき層15を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム2g/1、塩化アンモニウム75g/1、クエン酸ナトリウム50g/1、次亜リン酸ナトリウム10g/1の水溶液からなる無電解金めっき液に93°Cの条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層上に厚さ0.03μmの金めっき層16を形成した。

【0099】(14)そして、ソルダーレジストパターン層14の開口部に、はんだペーストを印刷して200°Cでリフローすることにより、はんだ体(はんだバンプ)17を形成した多層プリント配線板を製造した(図23参照)。なお、このはんだ体に代わって、又ははんだ体とともに、ピングリッドアレイ(PGA)やボールグリッドアレイ(BGA)を形成することもできる。

【0100】(実施例6)上記実施例1の工程(2)において、トリアジンチオール処理液を用いた浸漬処理に代えて、以下のような条件で電着処理を行ったこと以外は実施例1と同じ工程にしたがって製造した。内層導体回路4を形成した基板1を、水洗、アルカリ系脱脂洗浄、弱酸による導体層の活性処理、乾燥の後、図24に示すような装置にて電着処理を行なう。円筒形の陰極103は、白金や金などの不活性金属から形成され、陽極104としての内層導体回路4が形成された基板1は、電着槽101の処理液102内に配置した円筒形陰極の内部に配置される。各内層導体回路4には適切な電着用リードを予め形成しておき、これらの電着用リードを陽極とする。このような状態で両極間に所定の電圧が印加され、スルーホールを含む内層導体回路4の全表面に、厚さ約0.1μmの有機化合物層(トリアジンチオール層)が形成される。

【処理溶液】1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トルチオール・モノナトリウムの1%水溶液

[処理条件]

温度: 20°C / 時間: 2分 / 電圧: 0.3V

【0101】(比較例1)上記実施例1における(2)の工程において、トリアジンチオール処理液を用いた浸漬処理に代えて、以下のようなCu-Ni-Pの針状合金めっき処理を行ったこと以外は、実施例1と同じ工程にしたがって製造した。基板をアルカリ脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸とからなる触媒溶液で処理して、パラジウム触媒を付与し、この

触媒を活性化した。次に、硫酸銅(3.2×10^{-2} mol/l)、硫酸ニッケル(2.4×10^{-3} mol/l)、クエン酸(5.2×10^{-2} mol/l)、次亜リン酸ナトリウム(2.7×10^{-1} mol/l)、ホウ酸(5.0×10^{-1} mol/l)、界面活性剤(日信化学工業社製、サーフィノール465)(1.0g/l)の水溶液からなるpH=9の無電解めっき浴にて無電解めっき処理を施して、導体回路の全表面にCu-Ni-P合金からなる粗化層を形成した。

【0102】(比較例2)上記実施例1における(2)の工程において、トリアジンチオール処理液を用いた浸漬処理に代えて、以下のような黒化-還元処理を行ったこと以外は、実施例1と同じ工程にしたがって製造した。NaOH(10g/l)、NaClO₂(40g/l)、Na₃PO₄(6g/l)の水溶液を酸化浴(黒化浴)、NaOH(10g/l)、NaBH₄(6g/l)の水溶液(還元浴)とした。

【0103】上記の各実施例と各比較例によって製造されたプリント配線板について、-5~125°Cで1000回のヒートサイクル試験を行い、層間樹脂絶縁層の剥離の有無を光学顕微鏡により観察した。また、スルーホールおよびピアホール部分の導電性を測定し、断線していかなければ○とした。また、伝搬遅延について測定し、ノイズの発生がない場合は○とした。それらの結果は表1に示される。

[0104]

[表1]

	密着性	導電性	伝搬遅延
実施例1	剥がれなし	○	○
実施例2	剥がれなし	○	○
実施例3	剥がれなし	○	○
実施例4	剥がれなし	○	○
実施例5	剥がれなし	○	○
実施例6	剥がれなし	○	○
比較例1	剥がれなし	○	×
比較例2	剥がれなし	×	×

[0105]

【発明の効果】以上説明したように、本発明のプリント配線板は、ピアホールを含んだ導体層表面の少なくとも一部に有機化合物層が形成されているので、導体回路や、ピアホール等の導体層の表面に粗化層を設けることなく、導体層表面と樹脂絶縁層との間の密着性が改善されると共に、高周波数の信号を伝搬させても伝搬遅延が生じることがない。特に、ピアホールと樹脂絶縁層との緩衝材として機能するため、熱衝撃による樹脂絶縁層の剥がれやクラック防止に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図2】実施例1による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図3】実施例1による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図4】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図5】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図 10

【図6】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図7】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図8】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図9】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図10】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図 20

【図11】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図12】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図13】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図14】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図15】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図 30

【図16】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図17】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図18】実施例5による多層プリント配線板の一製造

工程を示す図

【図19】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図20】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図21】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図22】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

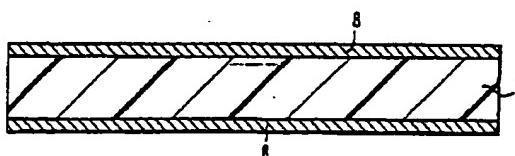
【図23】実施例5による多層プリント配線板の一製造工程を示す図

【図24】実施例6において使用される電着処理装置の概略を示す図

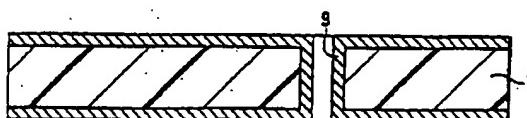
【符号の説明】

- 1 基板
- 2a, 2b 層間樹脂絶縁層
- 3 めっきレジスト
- 4 内層導体回路
- 4a, 9a 有機化合物層
- 5 外層導体回路
- 6 ピアホール形成用開口
- 7 ピアホール
- 8 銅箔
- 9 スルーホール
- 10 樹脂充填剤
- 11 有機化合物層
- 12 無電解銅めっき層
- 13 電解銅めっき層
- 14 ニッケルめっき層
- 15 粗化層
- 17 はんだバンプ
- 21 ニッケルめっき層
- 22 金めっき層
- 23 ピングリッドアレイ
- 24 ボールグリッドアレイ

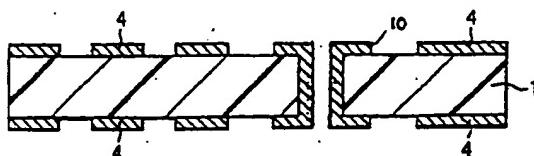
【図4】



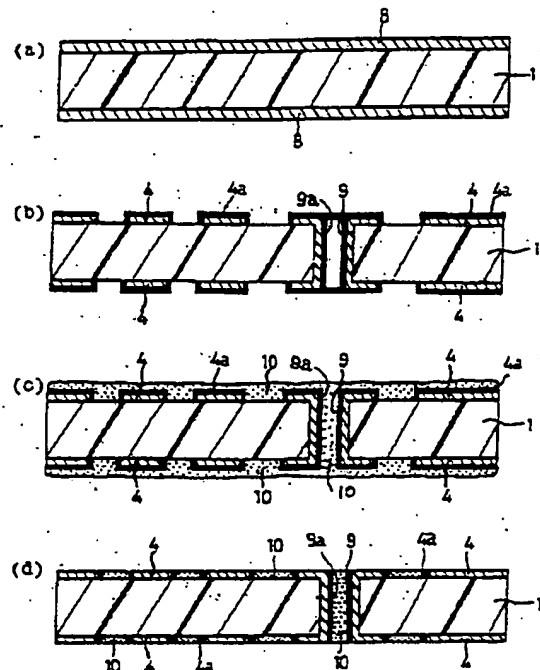
【図5】



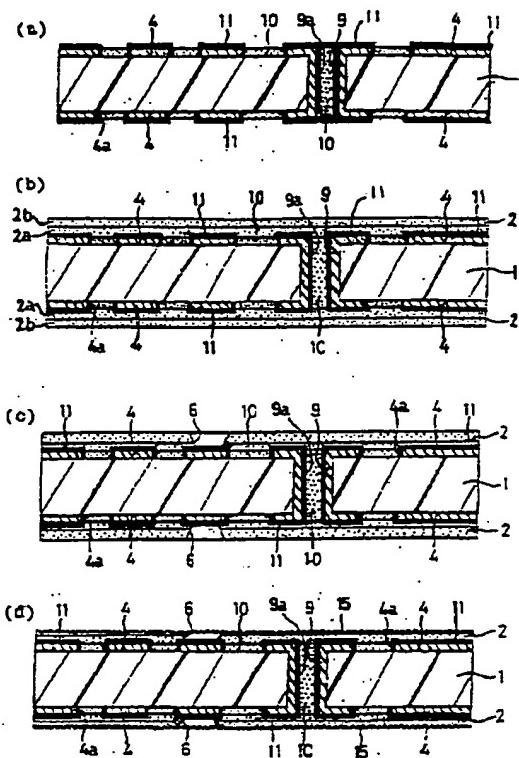
【図6】



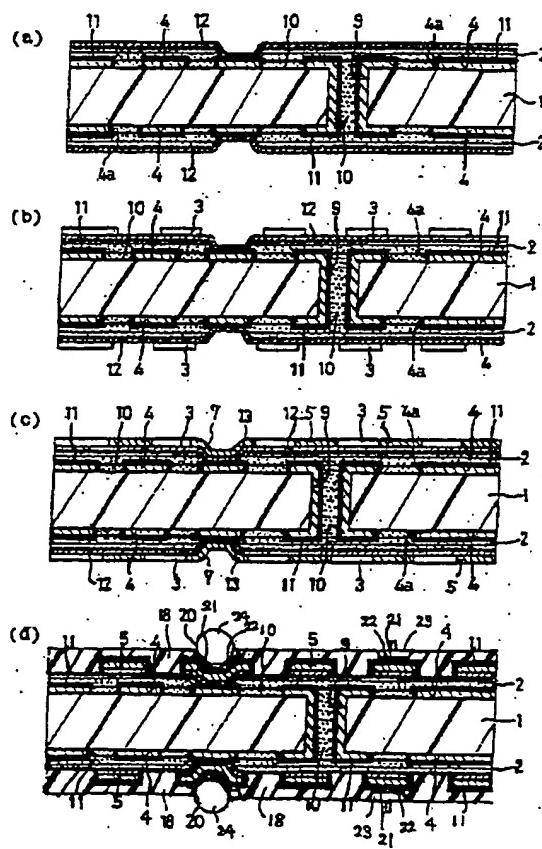
【 図1 】



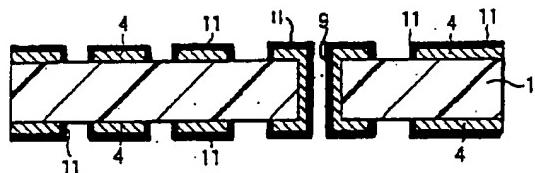
【 図2 】



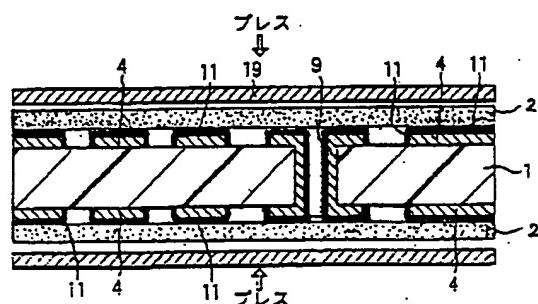
【 図3 】



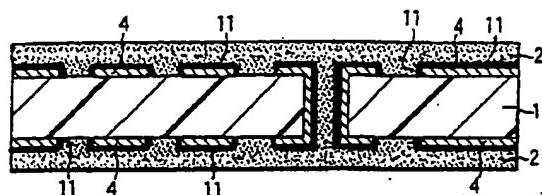
【 図7 】



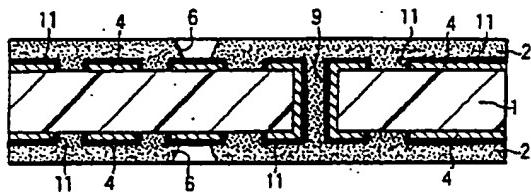
【 図8 】



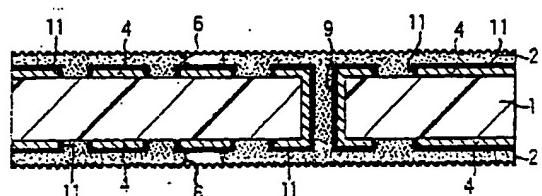
【 図9 】



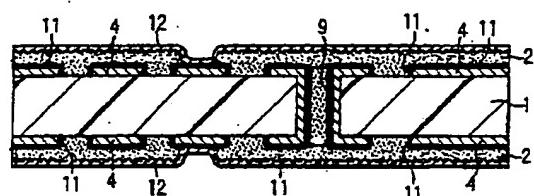
【 図10 】



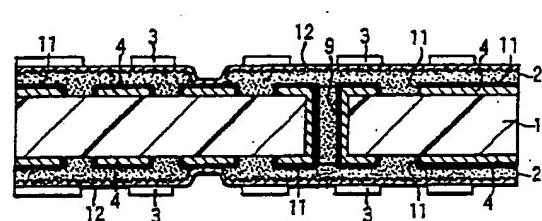
【 図11 】



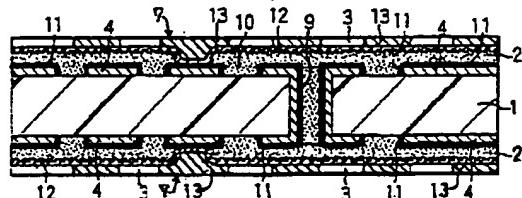
【 図12 】



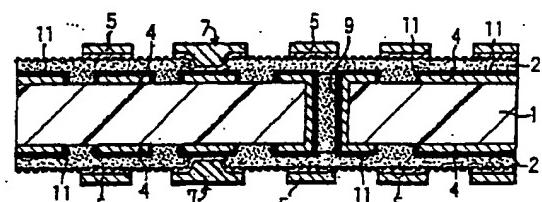
【 図13 】



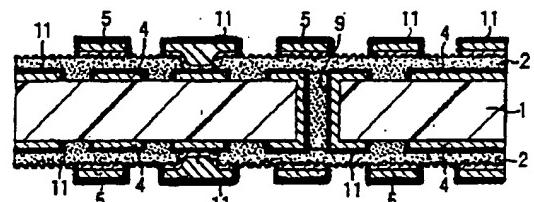
【 図14 】



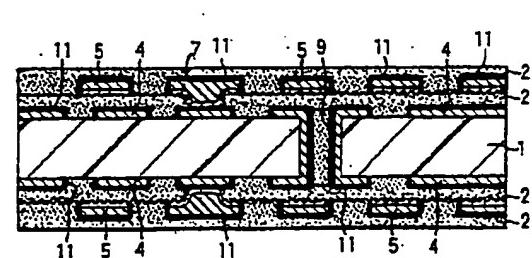
【 図15 】



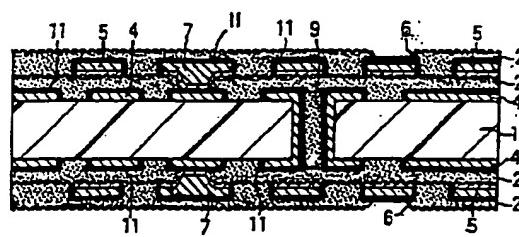
【 図16 】



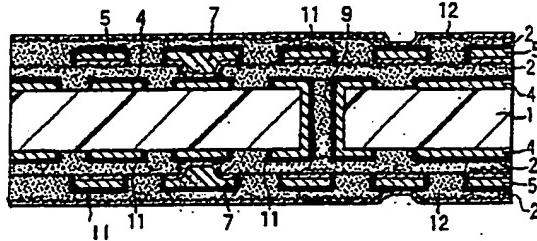
【 図17 】



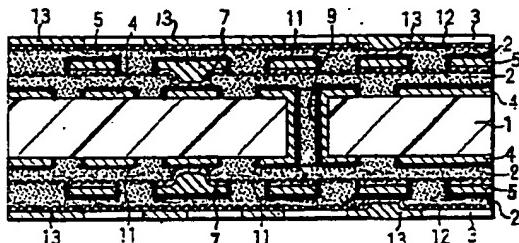
【 図18 】



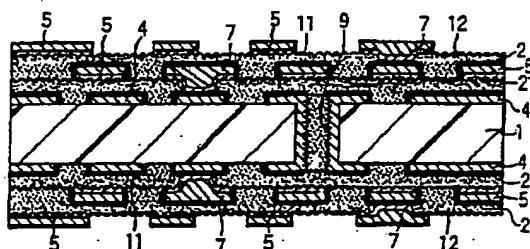
【 図19 】



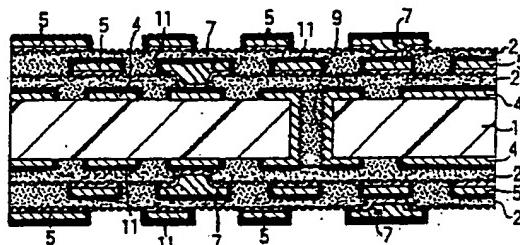
【 図20 】



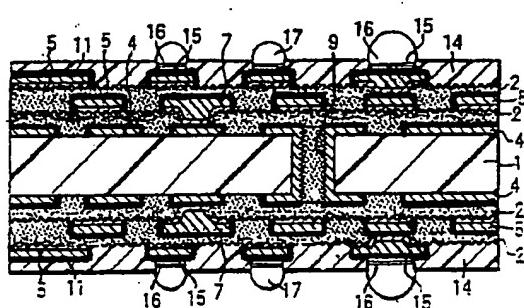
【 図21 】



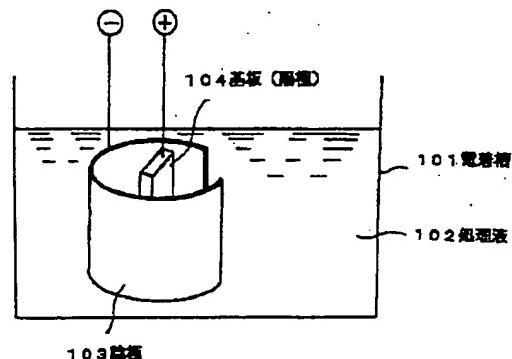
【 図22 】



【 図23 】



【 図24 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

H05K 3/46

識別記号

FI

H05K 3/46

マークド (参考)

T

S

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.